

00/511442 511 442

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/091305 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 18/06, C08J 9/14 // (C08G 18/06, 101:00)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05332
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 25 日 (25.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-123910 2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴沼 俊 (SHIBANUMA, Takashi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 柴田 典明 (SHIBATA, Noriaki) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SYNTHETIC RESIN FOAM, BLOWING AGENT, AND PREMIX

(54) 発明の名称: 合成樹脂発泡体の製造方法、発泡剤およびプレミックス

(57) Abstract: A process for producing a synthetic resin foam which comprises reacting at least one polyol with at least one polyisocyanate compound in the presence of an organic blowing agent, wherein the organic blowing agent is a blowing agent for synthetic resin foams which is characterized by being a mixture comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) and at least one halogenated compound and optionally containing at least one member selected from the group consisting of glycol compounds and amide compounds. Also provided are: a premix comprising the blowing agent and a polyol mixture; and a process for producing a synthetic resin foam from these.

(57) 要約:

本発明は、有機系発泡剤の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)と少なくとも1種のハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の発泡剤、さらにポリオール混合物を含むプレミックスおよびそれらを用いた合成樹脂発泡体の製造方法に関する。

WO 03/091305 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 合成樹脂発泡体の製造方法、発泡剤およびプレミックス

## 技術分野

本発明は、合成樹脂発泡体を製造する方法並びに合成樹脂発泡体製造用の有機系  
5 発泡剤およびプレミックスに関する。

## 背景技術

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを触媒と発泡剤の存在下に反応させて、合成樹脂発泡体を製造することは広く行われている。得られる合成樹脂発泡体としては、たとえばポリウレタン、ポリイソシアヌレートなどがある。

10 上記ポリウレタン発泡体などの合成樹脂発泡体の製造に使用される有機系発泡剤として、これまでトリクロロフルオロメタン(CFC-11)が主に使用されてきた。

近年、ある種のフロンが、大気中に放出されると成層圏のオゾン層を破壊し、その結果、人類を含む地球上の生態系に重大な悪影響を及ぼすことが指摘されている。従って、オゾン層破壊の危険性の高いフロンについては、国際的な取り決めによって使用が制限さ  
15 れている。上記CFC-11は、この使用制限の対象となっている。この点から、オゾン層を破壊しない又はその危険性の低い新たな発泡剤の開発が必要となっていた。

現在は、オゾン層に対する影響が小さいフロンとして、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)がCFC-11の代替として使用されている。

しかしながら、この物質も分子中に塩素原子を含むので、依然としてオゾン層を破壊す  
20 る危険性がある。

特開平2-29440号公報、特開平2-235982号公報等には、塩素を含まずオゾン層を破壊する危険性のないフッ素化炭化水素を用いて発泡体を製造する方法が、開示されている。また、特開平2-235982号公報には、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)をプラスチック発泡体製造用発泡剤として使用することが開示されてい  
25 る。USP6380275にはHFC365と低沸点のHFCを混合した発泡剤が示されている。

HFC-365mfcは、沸点40℃の化合物であり、水素原子を含むフッ素化炭化水素であるので、オゾン層破壊のおそれはないものと考えられている。更に、HFC-365mfcの沸点が、HCFC-141bに近いので、HCFC-141bに代わる発泡剤の非常に有力な候補として

注目を集めている。また、熱伝導率が $15.5\text{mW/mK}$ (非定常熱線法、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{気圧}$ )であり、発泡剤として必要な性能を有している。

HFC-365mfc は、日本の消防法上は、引火点がないものの、燃焼範囲(空気との混合比で $3.6\sim 13.3\text{vol}\%$ )を有する。したがって、使い方によっては、可燃性となる可能性がある。  
5 5 5 HFC からなる発泡剤は、不燃性であることに発泡剤としての大きな意義があるので、可燃性となり得るという問題は、HFC-365mfc を使用する上で大きな課題となっている。

したがって、HFC-365mfc を HCFC-141b の代替品として有効に使用するには、その可燃性を制御し実質的に不燃にする技術の開発が望まれている。

USP6380275 には HFC365 と低沸の HFC を混合した発泡剤が示されているが、低沸  
10 10 10 の発泡剤には、可燃性の物質(例えば、HFC152a、HFC32、ジメチルエーテル、プロパン等)が含まれており低沸 HFC の混合の目的が発泡の改善、発泡体物性の改善で HFC365mfc そのものの不燃化になっていない。

本発明は、従来技術の問題点を鑑み成されたものであって、HFC-365mfc を含んでい  
るにも拘わらず、ポリオールとのプレミックスとした際に実質的に不燃となる発泡剤を提供  
15 15 15 することを主な目的とする。

また、本発明は、優れた断熱性および機械的強度を有する合成樹脂発泡体の製造方法を提供することを主な目的とする。

#### 発明の開示

本発明者は、鋭意研究の結果、特定の組成を有する発泡剤を用いると、上記目的を  
20 20 20 達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

HFC-365mfc は、引火点が存在しないにも拘らず実際には燃焼する。この現象は、引火点測定時に HFC-365mfc の空気中の濃度が、燃焼範囲の上限を越えているために起きる。 $20^{\circ}\text{C}$ での HFC-365mfc の蒸気圧から空気中の HFC-365mfc の濃度を推定すると、その値は $50\%$ 近くになり、燃焼範囲の上限( $13\%$ 程度)を越えていると予測される。

25 25 25 合成樹脂発泡体を製造時に実際に取り扱う場合には、ポリオール混合物と HFC-365mfc の混合物(プレミックス: 尚、ポリオール混合物とは、ポリオール、触媒、整泡剤、難燃剤、安定剤(分解抑制剤)等を含むものであり、ポリオール混合物をポリオールシステム液または単にシステム液と呼ぶ。このシステム液と発泡剤の混合物をプレミックスという。)から HFC-365mfc が空気中に蒸発する。蒸発(気化)した HFC-365mfc の濃度は燃

焼範囲の上限を越えていると予測されるが、空気により希釈されるとその濃度が燃焼範囲内に入ってくることが考えられる。実際に、HFC-365mfc の濃度が燃焼範囲内になり燃焼した例が知られている。このような燃焼を回避するには、気化した HFC-365mfc が空気で薄められなくても気化した状態そのものの濃度が燃焼下限濃度以下になるように

5 することで解決(不燃化の達成)できる。

本願では、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物とを含む発泡剤を用いることにより、プレミックスから気化した HFC-365mfc の分圧を燃焼範囲下限濃度付近またはそれ以下にし、発泡剤含むプレミックスが燃焼し難くなることを見出した。

即ち、本発明は、以下の合成樹脂発泡体の製造方法および発泡剤に係るものである。

10 項 1. 有機系発泡剤及び触媒の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物を含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。

項 2. 有機系発泡剤がさらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ば  
15 れる少なくとも1種を含む項1に記載の方法。

項3. 有機系発泡剤がさらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む項1に記載の方法。

項4. 有機系発泡剤と少なくとも1種のポリオールとを混合する工程を有し、該工程で得られたプレミックスが実質的に不燃性である項1または2に記載の方法。

項5. ハロゲン含有化合物の沸点が HFC-365mfc の沸点(40℃)より低い、項1または2  
20 に記載の方法。

項6. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が 10～60℃程度であり、且つ、熱伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8～20mW/mK程度である項1または2に記載の方法。

項7. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が-90～10℃程度であり、且つ、熱  
25 伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8～30mW/mK程度である項2に記載の方法。

項8. ハロゲン含有化合物が、飽和または不飽和のハイドロフルオロエーテル(HFE)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)及びフルオロアイオドカーボン(FIC)からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1または2に記載の方法。

- 項9. ハロゲン含有化合物が、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ )、1,2,2-トリフルオロエチレン 1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテル ( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )、パーフルオロプロピルエポキシド ( $\text{CF}_3\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2$ )、パーフルオロ-1-ブテン ( $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ )、パーフルオロヘキセン ( $\text{C}_6\text{F}_{12}$ )、パーフルオロノネン ( $\text{C}_9\text{F}_{18}$ )、パーフルオロヘキサン ( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ )、パーフルオロシクロブタン ( $\text{c-C}_4\text{F}_8$ )、アイオドトリフルオロメチル ( $\text{CF}_3\text{I}$ )、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン ( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ )、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ )、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン ( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ )、ペンタフルオロエタン ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ )、テトラフルオロエタン ( $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ )、トリフルオロメタン ( $\text{CF}_3\text{H}$ )、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン ( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ )、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン ( $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$ )、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ-1-ヘキセン ( $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ )、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン ( $\text{CH}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、トリフルオロエチレン ( $\text{CF}_2\text{CFH}$ )、1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCHF}_2$ )、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル ( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ )、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、1,1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$ )、ノナフルオロブチルメチルエーテル ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ )、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル ( $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ )、パーフルオロプロピルメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ )、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ )、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン ( $\text{c-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$ )、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン ( $\text{CF}_3\text{CFCICFCICF}_3$ 、沸点  $63^\circ\text{C}$ )、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン ( $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点  $50^\circ\text{C}$ )、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン ( $-\text{CFCICFCICF}_2\text{CF}_2-$ 、沸点  $60^\circ\text{C}$ )、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール ( $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$ 、沸点  $59^\circ\text{C}$ ) からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1または2に記載の方法。

項10. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン (HFC227ea;  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ ) である項1または2に記載の方法。

項11. ハロゲン含有化合物の割合が、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との合計を 100 モルとしたときに、1~49 モル程度である項1または2に記載の方法。

項12. 触媒が3級アミン、有機金属化合物又はそれらの混合物である項1または2に記載の方法。

項13. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロタンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機系発泡剤。

5 項14. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項13に記載の発泡剤。

項15. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む項13に記載の発泡剤。

項16. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC227ea;  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ )である項13に記載の発泡剤。

10 項17. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロタン、少なくとも1種のハロゲン含有化合物、少なくとも1種のポリオールとを含む合成樹脂発泡体製造用プレミックス。

項18. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項17に記載のプレミックス。

項19. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む項17に記載のプレミックス。

15 項20. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC227ea;  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ )である項17に記載のプレミックス。

項21. プレミックスが不燃性である項17または18に記載のプレミックス。

本発明は、有機系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応  
20 させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物および/またはアミド化合物を含む混合物を使用することを特徴とする製造方法に係る。

また、本発明は、有機系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロタン(HFC-  
25 365mfc)とハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物および/またはアミド化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機系発泡剤に係る。

また、本発明は、有機系発泡剤(1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物および/またはアミド化合物)と、ポリオールとを含む合成樹脂発泡体製造用プレミックスに係る。

本発明の好ましい実施形態の1つでは、有機系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物とグリコール化合物を含む混合物を使用する。

本発明の方法により得られる合成樹脂発泡体としては、たとえばポリウレタン発泡体、

5 ポリイソシアヌレート発泡体などを例示できる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などの少なくとも1つのハロゲン原子を含む化合物を例示することができ、含まれるハロゲン原子は、1種類でもよく、または2種以上でもよい。

ハロゲン含有化合物としては、その沸点が HFC-365mfc の沸点(40℃)より低いものが  
10 好ましいが、沸点が 40℃以上であってもよい。沸点が 40℃以上のハロゲン含有化合物としては、例えば、HFC-365mfc と共沸または共沸様組成を形成できるハロゲン含有化合物が好ましい。或いは、沸点が 40℃より低い少なくとも1種のハロゲン含有化合物と組み合わせ用いるのが好ましい。HFC-365mfc、沸点が 40℃以上のハロゲン含有化合物および沸点が 40℃より低いハロゲン含有化合物の 3 成分以上を含む発泡剤であってもよい。  
15 い。

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロであることが好ましい。オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロであるハロゲン含有化合物としては、例えば、飽和または不飽和ハイドロフルオロエーテル(HFE)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)、フルオロアイオドカーボン(FIC)  
20 などを例示することができる。

ハロゲン含有化合物の中でも、塩素含有化合物は、オゾン層破壊の恐れがある。しかしながら、沸点の比較的高い物質は蒸発し難いので、塩素含有化合物であってもオゾン層を破壊する可能性は少なくなる。実際、オゾン層の破壊を回避するため規制されている CFC(クロロフルオロカーボン)は、炭素数が3までのパラフィン系化合物である。したが  
25 って、本発明において用いるハロゲン含有化合物には、炭素数が 4 以上(好ましくは炭素数が 4 である)のクロロフルオロアルカンが含まれる。

ハロゲン含有化合物のより具体的な例として、例えば、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ )、1,2,2-トリフルオロエチレン 1,1,2,2,3,3,3-ヘプタ



フルオロプロピルエーテル( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )などの不飽和ハイドロフルオロエーテル;

パーフルオロプロピルエポキシド( $\text{CF}_3\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2$ )などのパーフルオロアルキルエポキシド;

- 5 パーフルオロ-1-ブテン( $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ )、パーフルオロヘキセン( $\text{C}_6\text{F}_{12}$ )、パーフルオロノネン( $\text{C}_9\text{F}_{18}$ )などのパーフルオロアルケン;

パーフルオロヘキサン( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ )などのパーフルオロアルカン(PFC:パーフルオロカーボン);

パーフルオロシクロブタン( $\text{c-C}_4\text{F}_8$ )などのパーフルオロシクロアルカン;

- 10 アイオドトリフルオロメチル( $\text{CF}_3\text{I}$ )などのフルオロアイオドアルカン(FIC:フルオロアイドカーボン);

1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ )、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ )、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ )、ペンタフルオロエタン( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ )、テトラフルオロエタン( $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ )、トリフルオロメタン

- 15 ( $\text{CF}_3\text{H}$ )、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、

1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ )、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン( $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$ )などのハイドロフルオロアルカン(HFC:ハイドロフルオロカーボン);

3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ-1-ヘキセン( $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ )、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタ

- 20 フルオロ-1-ペンテン( $\text{CH}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、トリフルオロエチレン( $\text{CF}_2\text{CFH}$ )等のハイドロフルオロアルケン

1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCHF}_2$ )、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル( $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ )、2,2,2-トリフルオロエチル-

1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、1,1,2,3,3,3-ペンタフルオ

- 25 ロプロピルメチルエーテル( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$ )、ノナフルオロブチルメチルエーテル

( $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ )、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル

( $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ )、パーフルオロプロピルメチルエーテル( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ )、2,2,3,3,3-

ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ )等の飽和ハイドロフルオロエーテル(HFE);

1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン( $c\text{-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$ )などのハイドロフルオロシクロアルカン;

2,3-ジクロロオクタフルオロブタン( $\text{CF}_3\text{CFCICFCICF}_3$ 、沸点  $63^\circ\text{C}$ )等のクロロフルオロアルカン(CFC:クロロフルオロカーボン);

- 5 1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン( $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点  $50^\circ\text{C}$ )、などのハイドロクロロフルオロアルカン(HCFC:ハイドロクロロフルオロカーボン);

1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン( $-\text{CFCICFCICF}_2\text{CF}_2-$ 、沸点  $60^\circ\text{C}$ )などのクロロフルオロシクロアルカン;

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール( $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$ 、沸点  $59^\circ\text{C}$ )などの

- 10 ハイドロフルオロアルコールなどを例示できる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、不燃性であることが好ましい。また、本発明のハロゲン含有化合物は、それ単独で消火剤として使用できる化合物も好ましい。このようなハロゲン含有化合物としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ などを例示することができる。

- 15 本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、それ自身が発泡剤として有用な性質を有していることが好ましい。即ち、それ自身が、不燃性であり、低い熱伝導率を有し、且つ沸点が  $10\sim 60^\circ\text{C}$  程度であるハロゲン含有化合物が好ましい。ハロゲン含有化合物自身の熱伝導率としては、気体とした時に、1気圧程度において  $8\sim 20\text{mW/mK}$  程度が好ましい。このようなハロゲン含有化合物を用いるとそれ自体が発泡剤として機能し得るからである。このようなハロゲン含有化合物としては、上述した化合物の中で沸点が  $10\sim 60^\circ\text{C}$  程度の化合物などを例示することができる。ハロゲン含有化合物とシステム液さらにはシステム液と混合させて反応させる液(イソシアネート液)との相溶性を改善させるにはグリコール系および/またはアミド系化合物(特にグリコール化合物)とともに用いることが好ましい。相溶性が改善されるとウレタン結合反応が均一に転化率高く進みやすくなり、
- 25 均一の発泡体を得られる。このことにより発泡体の接着性の改善や断熱性や強度の改善等が見込まれる。

また、本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、それ自身が、不燃性であり、比較的低い熱伝導率を有し、且つ沸点が  $-90\sim 10^\circ\text{C}$  程度である低沸のハロゲン含有化合物も好ましい。ハロゲン含有化合物自身の熱伝導率としては、気体とした時に、1気圧

程度において8～30mW/mK程度が好ましい。このようなハロゲン含有化合物を用いると気化したHFC365mfcの分圧をより低く(特に、燃焼下限濃度以下)することができる。

また、このような低沸物は気化しやすいのでグリコール系および／またはアミド系化合物(特にグリコール化合物)とともに用いることがより好ましい。グリコール系および／または

- 5 アミド系化合物を加えることによりHFC365mfc およびハロゲン含有化合物のシステム液との相溶性が増加する。この相溶性の増加によりHFC365mfおよびハロゲン含有化合物の発泡剤が、特に低沸のハロゲン含有化合物がプレミックス液から飛散させ難くさせることができる。ハロゲン含有化合物がプレミックス中に維持されやすくなれば、ハロゲン含有化合物の分圧が高く維持でき、HFC365mfcの燃焼抑制効果がより維持しやすくなる。また、
- 10 相溶性が改善されるとウレタン結合反応が均一に転化率高く進みやすくなり、均一の発泡体を得られる。このことにより発泡体の接着性の改善や断熱性や強度の改善等が見込まれる。

ハロゲン含有化合物自身が、発泡剤として機能し得る場合には、本発明の混合発泡剤の添加量は、HFC-365mfcを単独で発泡剤として使用する場合の添加量と同程度とすることができる。即ち、発泡剤中に占めるHFC-365mfcの割合を確実に低下させることができる。よって、本発明の発泡剤とポリオールとを含むプレミックスからの蒸気中におけるHFC-365mfcの分圧を下げる効果がより大きくなる。また、実際に発泡させた場合、ハロゲン含有化合物自身が、発泡剤として働き、発泡体中に凝縮物として残存したりする懸念がなくなる。

- 20 本発明において用いる有機系発泡剤は、ポリオール混合物とのブレンド(プレミックス)としたときに、混合物が、実質的に不燃性であることが好ましい。「実質的に不燃性である」とは、HFC365mfcの分圧がその燃焼下限濃度付近またはそれ以下になることで、現象例としては「マッチの火を混合物の上方50cmの高さから液面まで近づけても火炎が水平方向に伝播しないこと」「引火点測定で危険物第4類3石以上」があげられる。

- 25 HFC-365mfcとハロゲン含有化合物との混合割合は、用途、ハロゲン含有化合物の種類などに応じて適宜決定することができる。例えば、HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物およびポリオールを含むプレミックスの全蒸気圧に対して、HFC-365mfcの分圧が、10～30℃程度において燃焼下限濃度程度またはそれ以下になるように設定する。

或いは、プレミックス中の FC-365mfc とハロゲン含有化合物とのモル比を変化させて、HFC-365mfc の蒸気圧と空気との比が HFC-365mfc 単独発泡剤の場合に比較して50%以下程度、好ましくは20%以下程度、より好ましくは10%以下程度になるように HFC-365mfc とハロゲン含有化合物とを混合するのが好ましい。

- 5 混合発泡剤中におけるハロゲン含有化合物の割合は、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との合計を100モルとしたときに、1~49モル程度、好ましくは5~40モル程度、より好ましくは5~30モル程度である。

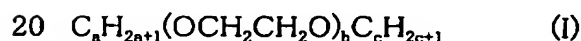
グリコール系および／またはアミド系化合物の量は、HFC365mfc とハロゲン含有化合物の合計重量100重量部に対して0.5~40重量部、好ましくは1~30重量部、より好ま

- 10 しくは3~25重量部である。

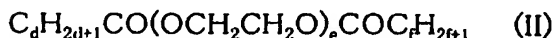
本発明において用いるグリコール化合物としては、例えば、エチレングリコール化合物、プロピレングリコール化合物、ブチレングリコール化合物などのアルキレングリコールを例示することができる。アルキレングリコールは、通常炭素数2~4程度のアルキレン基を有し、好ましくは炭素数2~3程度のアルキレン基を有する。また、エチレングリコールモノ

- 15 フェニルエーテル、エチレングリコールモノメチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル等のグリコールフェニルエーテル類も例示できる。

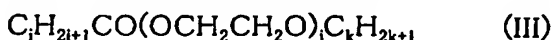
エチレングリコール化合物としては、例えば、以下の式(I)~(III)で示される化合物などを例示することができる。



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]、



- 25 [式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]

式(I)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエー

- テル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテルなどを例示できる。更に、エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルエーテル、などを例示することができる。

- 式(II)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコールモノフォルメート、エチレングリコールジフォルメート、ジエチレングリコールモノフォルメート、ジエチレングリコールジフォルメート、トリエチレングリコールモノフォルメート、トリエチレングリコールジフォルメート、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールモノアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノプロピオネート、エチレングリコールジプロピオネート、ジエチレングリコールモノプロピオネート、ジエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールモノプロピオネート、トリエチレングリコールジプロピオネートなどを例示できる。

- 式(III)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコールメチルエーテルフォルメート、エチレングリコールエチルエーテルフォルメート、エチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールエチルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、

ジエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールメチルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールエチルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネートなどを例示できる。更に、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテートなどを例示することができる。

- 5    さらに、式(I)において  $b=4$  である化合物、式(II)において  $e=4$  である化合物、式(III)において  $f=4$  である化合物もエチレングリコール化合物として例示することができる。具体的には、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどを例示できる。

- エチレングリコール化合物としては、式(I)において  $a$  および  $c$  が 1 以上であるジエーテル化合物、式(II)において  $d$  および  $f$  が 1 以上であるジエステル化合物、式(III)において  $k$  および  $i$  が 1 以上であるエーテルエステル化合物などが好ましく、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがより好ましく、エチレングリコールモノエチルエーテルも好適に用いることができる。好適に用いることができるエチレングリコール化合物としては、更に、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジ  $n$ -ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、
- 20    テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ  $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコール  $n$ -ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ  $n$ -プロピルエー

テル、ジエチレングリコール *t*-ブチルエーテル、ジエチレングリコール *n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ *n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどを例示することができる。

また、例えば、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルのようなプロピレングリコール化合物でも所望の効果を得ることができる。プロピレングリコール化合物としては、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、2-メトキシ-1-プロパノール、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等の化合物が挙げられる。特にトリプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテートが好ましい。

グリコール化合物としては、例えば、ブチレングリコールジアセテートなどのブチレングリコール化合物も例示することができる。

#### \*アミド化合物

本発明において用いるアミド化合物としては、以下の式 (A)、式 (B) で表される化合物などを例示することができる。



[式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を示し、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、同一または相異なって、水素原子または低級アルキル基を示す。 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、 $\text{R}^1$  が結合するカルボニル炭素原子および  $\text{R}^2$  が結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。]



[式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、同一または相異なって、水素原子または低級アルキル基を示す。 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^6$  は、 $\text{R}^6$  が結合する窒素原子、 $\text{R}^4$  が結合する窒素原子およびカルボニル炭素とともに複素環を形成してもよい。]

式(A)において  $R^1$ 、 $R^2$  または  $R^3$  として示される低級アルキル基の炭素数は、通常1～2程度であり、メチル基が好ましい。

$R^1$  は、水素原子、低級アルキル基またはフェニル基であり、水素原子、メチル基が好ましい。

- 5  $R^2$  は、水素原子または低級アルキル基であり、好ましくは低級アルキル基であり、なかでもメチル基が好ましい。

$R^3$  は、水素原子または低級アルキル基であり、好ましくは低級アルキル基であり、なかでもメチル基が好ましい。

- さらに、式(A)において  $R^1$  および  $R^2$  は、 $R^1$  が結合するカルボニル炭素原子および  $R^2$  が結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。即ち、式(A)の化合物は、環状アミド化合物であってもよい。上記複素環としては、例えば、5員環を例示できる。

- 式(A)で示されるアミド化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオン酸アミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルベンズアミドなどを例示することができる。また、式(A) 15 で示される環状アミド化合物としては、N-メチルピロリドンなどを例示することができる。

式(A)で示されるアミド化合物としては、 $R^2$  と  $R^3$  の両方が低級アルキル基である化合物が好ましく、なかでも N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。

- 式(B)において、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  または  $R^7$  として示される低級アルキル基の炭素数は、通常 20 1～2程度であり、メチル基が好ましい。

更に、 $R^4$  および  $R^6$  は、 $R^6$  が結合する窒素原子、 $R^4$  が結合する窒素原子およびカルボニル炭素とともに複素環を形成してもよい。即ち、式(B)の化合物は、環状化合物であってもよい。上記複素環としては、例えば、5員環を例示できる。

- 式(B)で示されるアミド化合物としては、例えば、テトラメチル尿素などを例示することができる。また、式(B)で示される環状化合物としては、1,3-ジメチルイミダゾリジノンなどを例示することができる。 25

グリコール化合物、アミド化合物としては、HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物、ポリオールとの相溶性が高い化合物が好ましい。例えば、HFC-365mfc とグリコール化合物及び／またはアミド化合物とポリオールとを 10 分程度振とうした後、0～25℃程度において



5 時間程度静置した後も相分離しないグリコール化合物及び/またはアミド化合物化合物が好ましい。HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物、ポリオールとの相溶性の点においては、具体名を上述した化合物を好ましく使用できる。グリコール化合物および/またはアミド化合物と HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物、ポリオールとの相溶性が高い程、ポリオールと発泡剤の混合物(プレミックス)を開放系に置いた時の発泡剤のロス(飛散量)を低減することができる。また、飛散量を低減することによりハロゲン含有化合物の分圧を高く保つ時間が長くなり不燃性の維持がよりしやすくなる。

グリコール化合物、アミド化合物としては、難燃性のものが好ましい。しかしながら、グリコール化合物、アミド化合物が全く不燃である必要はなく、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との混合物としたときに、難燃性を保てる程度であればよい。グリコール化合物、アミド化合物としては、危険物第 4 類、3 石以上程度の難燃性を有していることが好ましいが、プレミックスの状態とした時に、危険物第 4 類、3 石以上程度の難燃性を有している限り、グリコール化合物、アミド化合物の難燃性は、特に制限されない。難燃性のグリコール化合物、アミド化合物を用いると、発泡剤を難燃性に保ち、現場での発泡時に要求される難燃性を維持できるとともに発泡体の難燃性も維持できる。「危険物第 4 類、3 石の難燃性」とは、引火点が 70℃以上 200℃未満の引火性を有する液体であることを意味する。なお、液体であるかどうかは 1 気圧 20℃において判断する。「危険物第 4 類、3 石以上の難燃性」とは、引火点が、70℃以上の引火性液体であることを意味する。例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの引火点は 110℃であり、エチレングリコールジアセテートの引火点は 96℃であり、ともに 20℃において液体である。従って、これらは、危険物第 4 類、3 石に分類される。

HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との混合物とグリコール化合物および/またはアミド化合物との混合割合は、用途、合成樹脂発泡体原料の組成などに応じて任意に選択できる。グリコール系および/またはアミド系化合物の量は、HFC365mfc とハロゲン含有化合物の合計重量 100 重量部に対して 0.5~40 重量部、好ましくは 1~30 重量部、より好ましくは 3~25 重量部である。グリコール化合物および/またはアミド化合物を多く入れ過ぎると発泡体の寸法安定性、強度等の性質が悪化する。

本発明の特に好ましい実施形態において、有機発泡剤は、HFC-365mfc と HFC227ea (ハロゲン含有化合物)とグリコール化合物を含む。これらの配合割合は、

HFC-365mfc (35～92 重量部)、HFC227ea (5～35 重量部)、グリコール化合物 (3～30 重量部) である。

本発明の有機系発泡剤は、他の発泡剤を含んでもよい。即ち、混合発泡剤は、単独で使用することは勿論、他の発泡剤と併用してもよい。併用できる発泡剤として、空気、  
5 窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスなどを例示できる。併用する発泡剤の添加量は、本発明の効果が得られる範囲内であれば特に制限されないが、添加する場合には、全発泡剤中の本発明の有機系発泡剤の割合は、通常20重量%以上程度、好ましくは40重量%以上程度であり、60～95 重量%程度がより好ましい。

本発明の有機系発泡剤は、水を含んでもよい。即ち、混合発泡剤は、水と併用することができ、  
10 ることができる。水の割合は、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物と水の合計を 100 モルとしたときに、水が60モル以下となる程度まで加えることができる。この範囲内とすることによって、より確実に高断熱性発泡体を得ることができる。

本発明発泡剤は、必要に応じて、公知の分解抑制剤を配合していてもよい。このような分解抑制剤としては、ニトロベンゼン、ニトロメタンなどのニトロ化合物； $\alpha$ -メチルスチレン、  
15 ン、p-イソプロペニルトルエンなどの芳香族炭化水素；イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエンなどの脂肪族不飽和炭化水素；1, 2-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどのエポキシ化合物；p-t-ブチルカテコール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールなどのフェノール化合物、クロロ酢酸イソプロピルエステルのようなクロロ酢酸エステル類などを例示できる。分解抑制剤の配合割合は、抑制剤の種類などに応じて適宜設定することができ、  
20 本発明の有機系発泡剤100重量部に対して、通常0.05～5重量部程度である。分解抑制剤は、予め、本発明で用いる有機系発泡剤と混合していても良く、或いは発泡時に別々に添加しても良い。

本発明の有機系発泡剤の使用量は、用いるハロゲン含有化合物、グリコール化合物および/またはアミド化合物の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール  
25 100重量部に対して、HFC-365mfc およびハロゲン含有化合物、さらにグリコール化合物および/またはアミド化合物の合計が、通常 1～70 重量部程度、好ましくは 10～60 重量部程度、より好ましくは 15～50 重量部程度である。

本発明の製造方法では、有機系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて、合成樹脂発泡体を製造する。得られる合成樹脂発泡体としては、例えばポリウレタン発泡体、ポリイソシアヌレート発泡体などを例示することができる。

ポリオール、ポリイソシアネート化合物などの発泡剤以外の原料は、特に制限されず、  
5 公知のものを使用することができる。これらのものとしては、以下のものを例示することができる。

ポリイソシアネート化合物は、例えば「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック71～98  
頁、日刊工業新聞社」に記載されている脂肪族系、脂環族系、芳香族系等の有機イソシ  
アネートをいずれも使用することができ、その記載は本明細書に参考として援用される。  
10 る。最も一般的に使用されているポリイソシアネートとして、例えば、2, 4-トリレンジイ  
シアネート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート(2, 6-TDI)等を例示できる。  
主に2, 4-TDI/2, 6-TDIの重量比が80/20程度の混合物や65/35程度の混合  
物が、使用されており、本発明においても好適に使用できる。また、アニリンとホルムアル  
デヒドとの縮合物をホスゲン化することにより得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシ  
15 ネット(粗製-MDI)も使用されており、本発明においても好適に使用できる。

ポリオールとしては、例えば、「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック99～117頁、  
日刊工業新聞社」等に記載されており、その記載は本明細書に参考として援用される。  
好ましくはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等を使用することができる。

ポリエーテルポリオールは、例えば、活性水素原子を持つ開始剤とアルキレンオキサイ  
20 ドとの反応によって得ることができる。開始剤として、例えば、エチレングリコール、トリメチ  
ロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、メチルグルコジット、ト  
リレンジアミン、ソルビトール、しょ糖などを使用し、アルキレンオキサイドとして、エチレン  
オキサイド、プロピレンオキサイドなどを使用して、両者を反応させて得られる官能基数が  
2～8程度で水酸基価が300～800mgKOH/g程度のものを好適に使用することがで  
25 きる。

ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸とグリコール若しくはトリオールとの脱水縮  
合によって得られる縮合系ポリエステルポリオール、カプロラクタムの開環重合によって得  
られるラクトン系ポリエステルおよびポリカーボネートジオールなどのうち、官能基数が2～  
4程度で水酸基価が250～500mgKOH/g程度のものを好適に使用することができる。

ポリオールとポリイソシアネート化合物との配合割合は、適宜決定することができるが、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基1当量に対して、ポリオール中の活性水素が、通常1～3当量程度となるように配合する。

- 本発明の製造方法では、有機系発泡剤および触媒の存在下に、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて合成樹脂発泡体を製造する。このような触媒としては、3級アミン、有機金属化合物、それらの混合物などの公知の触媒を使用することができる。触媒の添加量は、触媒の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に対して、通常0.01～10重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度である。

- 触媒として使用できる3級アミンとして、例えば、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類；トリエチレンジアミン、1,2-ジメチルイミダゾールなどの環状アミン類；ジメチルアミノエタノールなどのアルコールアミン類等が挙げられる。また、有機金属化合物としては、例えば、スターナスオクトエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、オクテン酸などが挙げられる。
- 15 本発明の製造方法では、当該分野において公知の添加剤(例えば、整泡剤、難燃剤など)を使用してもよい。整泡剤としては、例えば、シリコン系、含フッ素系界面活性剤等が例示でき、より具体的には、ポリシロキサンーポリアルキレンブロックコポリマー、メチルポリシロキサンをベースにした界面活性剤などを使用することができる。整泡剤の添加量は、整泡剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に
- 20 対して、通常0.1～10重量部程度である。難燃剤としては、リン酸のエステル(ハロゲン化アルキル、アルキルまたはアリールエステル等)が使用でき、より具体的にはトリブトキシエチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス( $\beta$ -クロロプロピル)ホスフェート等があげられる。また、ジメチルメチルホスホネートのようなホスホン酸エステルも使用できる。難燃剤の添加量は、難燃
- 25 剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に対して、通常5～25重量部程度である。

製造条件は、常法に従えば良い。例えば、原料を均一に混合できる装置であれば、如何なるものを用いてもよく、より具体的には、ミキサー、発泡機などを用いて、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、発泡剤、触媒、その他の添加剤などの各原料をよく混合して、

成形することによって、目的とする発泡体とすることができる。発泡剤及びその他の添加剤は、ポリオール成分に予め溶解してプレミックスとして用いると、均一な発泡体を得易くなるが、これに限定されるものではなく、ポリイソシアネート化合物に予め溶解することもできる。

- 5 本発明によると、HFC-365mfc を含んでいるにも拘わらず、ポリオールとのプレミックスとした際に実質的に不燃となる発泡剤を提供できる。

本発明の発泡剤の存在下に、各原料成分を反応させることによって、優れた断熱性、機械的強度などを有する合成樹脂発泡体を得ることができる。

- また、ハロゲン含有化合物として、飽和または不飽和ハイドロフルオロエーテル (HFE)、  
10 ハイドロフルオロカーボン (HFC)、パーフルオロカーボン (PFC)、フルオロアイオドカーボン (FIC) などを用いた場合には、オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロである発泡剤を提供できる。

- グリコール化合物および/またはアミド化合物をさらに発泡剤に混合することにより、365mfc とハロゲン含有化合物のポリオールとの相溶性が増加しプレミックスから飛散しにくくなること、不燃性を維持しやすくなること、発泡体の接着性の増加、セルの均一性が得られることなどの効果が得られる。
- 15

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明をより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

- 20 なお、以下の実施例において用いたポリオールおよび発泡剤は次のとおりである。

ポリオールA: 水酸基価 300 のポリエステルポリオール

ポリオールB: 水酸基価 440 のポリエーテルポリオール

ハロゲン含有化合物 A: ペンタフルオロエタン ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ )

ハロゲン含有化合物 B: アイオドトリフルオロメチル ( $\text{CF}_3\text{I}$ )

- 25 ハロゲン含有化合物 C: オクタフルオロシクロブタン ( $\text{c-C}_4\text{F}_8$ )、および

ハロゲン含有化合物 D: 1,2,2,2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ( $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_3$ )。

実施例1: プレミックスの燃焼性

HFC-365mfc と上記のハロゲン含有化合物 A,B,C または D を、HFC-365mfc:ハロゲン含有化合物の重量比が、それぞれ 95:5、87:13、75:25 または 80:20 となるように混合して、有機系発泡剤を調製した。得られた発泡剤とポリオール A とを混合し、プレミックスを調整した。混合発泡剤の量は、ポリオール 100 重量部に対して HFC-365mfc が 30 重量部となるようにした。

また、発泡剤として HFC-365mfc(30g)のみを含むプレミックスを調製した。具体的には、HFC-365mfc(30g)とポリオール A(100g)とを混合してプレミックスを調製した。

得られたプレミックスをそれぞれビーカーにいれ、20℃において、マッチを液面の上方 50cm から液面まで近づけたところ、発泡剤として HFC-365mfc のみを含むプレミックスの場合、マッチの火が液面から 20cm となった時点で火炎が水平方向に広がった。一方、その他のプレミックスは、火炎の伝播が見られなかった。

#### 実施例2、3:発泡体の特性

ポリオール B100 部に対しシリコーン系整泡剤1.5重量部、水1重量部、触媒としてN,N,N',N'-テトラメチルヘキサゲン-1,6-ジアミンをライズタイム70秒とするための必要量(以下「システム液」と呼ぶ))、および表1に示す発泡剤を混合し、激しく攪拌した。この攪拌混合物と粗製ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(日本ポリウレタン工業製 MR-100)112重量部とを混合、激しく攪拌して発泡させ、硬質ポリウレタン発泡体を得た。なお、発泡剤の使用量は、発泡体のコア密度が  $25 \pm 1 \text{ kg/m}^3$  となるよう調整した。

得られた発泡体について、発泡1日後、室温条件(20~25℃)で1週間エージングした後の物理的性質の測定結果を表1に示す。なお、発泡体の評価方法は、JIS A 9514に準じた。なお、実施例2において用いた発泡剤は、HFC-365mfc:ハロゲン含有化合物 A の重量比が 95:5 であり、実施例3において用いた発泡剤は、HFC-365mfc ハロゲン含有化合物 B の重量比が 87:13 である。

表1

		比較例1	実施例2	実施例3
発泡剤の種類		HFC365mfc のみ	HFC365mfc ハロゲン含有 化合物 A	HFC365mfc ハロゲン含有 化合物 B
発泡剤の量		35	35	40
発泡 1日後	密度 kg/m <sup>3</sup>	25.0	24.5	25.3
	熱伝導率 mW/mK	22.5	23.2	23.7
	圧縮強度 $\perp$ kg/m <sup>2</sup>	1.90	1.89	1.93
室温 1週間	寸法変化率 %	-2.4	-3.2	-4.3
	熱伝導率変化率 %	+9.8	+9.2	+10.6
	強度変化率 %	+8.2	+7.4	+8.8

注) 表中の発泡剤の量は、ポリオール100重量部に対する重量部で示す。

- 5 表1の結果から明らかなように、比較例1と同程度の熱伝導率および圧縮強度を有する発泡体を得られた。また、寸法変化率、熱伝導変化率および強度変化率についても、比較例1と同程度の発泡体を得られた。このように、本発明の不燃性の混合発泡剤を用いることによって、優れた特性を持つポリウレタン発泡体を得られた。

#### 実施例4

- 10 実施例2、3で用いたシステム液 100 部に発泡剤として HFC365mfc と HFC227ea (CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>3</sub>) の混合発泡剤をシステム液に対して 44 部加えたサンプル A (HFC365 mfc と HFC227ea との重量比 6.7 (HFC365mfc:HFC227ea=6.7:1))、実施例2で用いたシステム液 100 部に発泡剤として HFC365mfc と HFC227ea の混合発泡剤をシステム液に対して 54 部およびグリコール化合物 (ジエチレングリコールエチルエーテルアセテ
- 15 ート) 23 部を加えたサンプル B (HFC365mfc と HFC227ea との重量比 6.7) を調整した。ここでサンプル B はグリコール化合物をシステム液側の重量にカウントされるものとしてサンプル A の発泡剤量比 (混合発泡剤/システム液) と同様になるように混合発泡剤の量を設定している。即ち、「ポリオール」と「発泡剤」の比を同一にしている。それぞれのサンプル100gを150mlのビーカーに入れ35℃にして HFC365mfc と HFC227ea の混
- 20 合発泡剤の飛散割合を測定した。結果を表2に示す。

表2

	30 分	60 分	120 分
サンプル A	80.4%	82.7%	84.4%
サンプル B	65.7%	71.1%	75.2%

グリコール化合物を加えないサンプル A では 30 分で混合発泡剤の飛散量はすでに 80%を越えしかもほとんどその温度での飽和溶解量に達している。一方、グリコール化合物を添加したサンプル B では、サンプル A と比較して明らかに飛散量が少ないことがわかる。これらのことよりグリコール化合物の添加は発泡剤の飛散を大幅に低減できる効果があることがわかった。



## 請求の範囲

1. 有機系発泡剤及び触媒の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物を含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。
2. 有機系発泡剤がさらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の方法。
3. 有機系発泡剤がさらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む請求項1に記載の方法。
- 10 4. 有機系発泡剤と少なくとも1種のポリオールとを混合する工程を有し、該工程で得られたプレミックスが実質的に不燃性である請求項1または2に記載の方法。
5. ハロゲン含有化合物の沸点が HFC-365mfc の沸点(40℃)より低い、請求項1または2に記載の方法。
6. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が 10～60℃程度であり、且つ、熱伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8～20mW/mK程度である請求項1または2に記載の方法。
- 15 7. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が-90～10℃程度であり、且つ、熱伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8～30mW/mK程度である請求項2に記載の方法。
- 20 8. ハロゲン含有化合物が、飽和または不飽和のハイドロフルオロエーテル(HFE)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)及びフルオロアイオドカーボン(FIC)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の方法。
9. ハロゲン含有化合物が、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ )、1,2,2-トリフルオロエチレン 1,1,2,2,3,3,3-ヘptaフルオロプロピルエーテル( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )、パーフルオロプロピルエポキシド( $\text{CF}_3\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2$ )、パーフルオロ-1-ブテン( $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ )、パーフルオロヘキセン( $\text{C}_6\text{F}_{12}$ )、パーフルオロノネン( $\text{C}_9\text{F}_{18}$ )、パーフルオロヘキサン( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ )、パーフルオロシクロブタン( $\text{c-C}_4\text{F}_8$ )、アイオドトリフルオロメチル( $\text{CF}_3\text{I}$ )、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ )、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ )、1,1,1,2,3,3,3-ヘptaフルオロプロパ

- ン(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>3</sub>)、ペンタフルオロエタン(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H)、テトラフルオロエタン(CHF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>)、トリフルオロメタン(CF<sub>3</sub>H)、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFHCFHCF<sub>3</sub>)、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン(C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>H<sub>2</sub>)、
- 5 3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ-1-ヘキセン(F(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン(CH<sub>2</sub>CFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H)、トリフルオロエチレン(CF<sub>2</sub>CFH)、1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCHF<sub>2</sub>)、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H)、1,1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)、ノナフルオロプロピルメチルエーテル(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>)、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFOCH<sub>3</sub>)、パーフルオロプロピルメチルエーテル(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHF<sub>2</sub>)、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン(c-C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン(CF<sub>3</sub>CFCICFCICF<sub>3</sub>、沸点 63°C)、1-クロロ
- 10 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン(CF<sub>2</sub>CICF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、沸点 50°C)、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン(-CFCICFCICF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、沸点 60°C)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール(CF<sub>3</sub>CH(OH)CF<sub>3</sub>、沸点 59°C)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の方法。
10. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC227ea; CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>3</sub>)である請求項1または2に記載の方法。
11. ハロゲン含有化合物の割合が、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との合計を100 モルとしたときに、1~49 モル程度である請求項1または2に記載の方法。
12. 触媒が3級アミン、有機金属化合物又はそれらの混合物である請求項1または2に記載の方法。
- 25 13. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機系発泡剤。
14. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項13に記載の発泡剤。
15. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む請求項13に記載の発泡剤。

16. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea;  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ )である請求項13に記載の発泡剤。
17. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロタン、少なくとも1種のハロゲン含有化合物、少なくとも1種のポリオールとを含む合成樹脂発泡体製造用プレミックス。
- 5 18. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項17に記載のプレミックス。
19. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む請求項17に記載のプレミックス。
20. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea;  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ )である請求項17に記載のプレミックス。
- 10 21. プレミックスが不燃性である請求項17または18に記載のプレミックス。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/05332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/06, C08J9/14, (C08G18/06, C08G101:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/00-18/87, C08J9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-343326 A (BASF AG.), 14 December, 1999 (14.12.99),	1, 5-13, 16, 17, 20, 21
Y	Claims; Par. Nos. [0048], [0049] & DE 19817507 A & EP 952169 A1	2-4, 14, 15, 18, 19
E, X	JP 2003-206330 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.),	1, 5-13, 16, 17, 20, 21
E, Y	22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	2-4, 14, 15, 18, 19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 August, 2003 (01.08.03)

Date of mailing of the international search report  
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G18/06, C08J9/14, (C08G18/06, C08G101:00)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G18/00-18/87, C08J9/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-343326 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト),	1, 5-13, 16, 17, 20, 21
Y	1999. 12. 14, 特許請求の範囲, [0048], [0049] &DE 19817507 A &EP 952169 A1	2-4, 14, 15, 18, 19
EX	JP 2003-206330 A (大日本インキ化学工業株式会社),	1, 5-13, 16, 17, 20, 21
EY	2003. 07. 22, 特許請求の範囲, [0014] (ファミリーなし)	2-4, 14, 15, 18, 19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.03

国際調査報告の発送日

19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455